

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-268512

(43)Date of publication of application : 09.10.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/027  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
G03F 7/023  
G03F 7/039  
G03F 7/20

(21)Application number : 09-205789

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 31.07.1997

(72)Inventor : MURATA MASAHISA  
NAGASAKA HIDEKI

(30)Priority

Priority number : 08207013	Priority date : 06.08.1996	Priority country : JP
08302722	14.11.1996	JP
09 9264	22.01.1997	JP

(54) POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE AND METHOD FOR MAKING POSITIVE TYPE PHOTOSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a positive type photosensitive compsn. which is simple in component constitution, is suitable for direct recording by a semiconductor laser, etc., and has high sensitivity and good preservable property by incorporating a photothermal conversion substance and a high-polymer compd. changeable in solubility to an alkaline developer by a change exclusive of mainly a chemical change into the compsn.

SOLUTION: The positive type photosensitive compsn. contg. the photothermal conversion substance and the high-polymer compd. changeable in solubility to the alkaline developer by the change exclusive of mainly the chemical change is used as the basic components to induce a difference in the solubility of the positive type photosensitive compsn. which induces the difference in the solubility to the alkaline developer in exposed parts and non-exposed parts. In such a case, the light energy absorbed by the photothermal conversion substance is converted to heat and the alkaline-soluble resin of the parts receiving the heat induces the change exclusive of the certain chemical change, such as conformation change, and the alkaline solubility in these parts is enhanced, as a result of which the image is conceivably formed by the alkaline developer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-268512

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F 7/027		G 0 3 F 7/027
7/004	5 0 1	7/004 5 0 1
	5 0 5	5 0 5
7/023	5 1 1	7/023 5 1 1
7/039	5 0 1	7/039 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-205789	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成9年(1997)7月31日	(72) 発明者	村田 昌久 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-207013	(72) 発明者	長坂 英樹 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(32) 優先日	平8(1996)8月6日	(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平8-302722		
(32) 優先日	平8(1996)11月14日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-9264		
(32) 優先日	平9(1997)1月22日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性組成物、ポジ型感光性平版印刷版及びポジ型感光性平版印刷版の製版方法

## (57) 【要約】

【課題】 半導体レーザーやYAGレーザー等による直接記録に適した、高感度で、かつ露光後の加熱処理を必要としないポジ型感光性組成物、ポジ型感光性平版印刷版、及びポジ型感光性平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 露光部と非露光部においてアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物において、該溶解性に差異を生ぜしめる本質的成分として、(a) 光熱変換物質、及び(b) 主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性が変化する高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物、それを用いたポジ型感光性平版印刷版、及びポジ型感光性平版印刷版の製版方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 露光部と非露光部においてアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物において、該溶解性に差異を生ぜしめる本質的成分として、(a) 光熱変換物質、及び (b) 主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性が変化する高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項 2】 光熱変換物質が波長域 650～1300 nm の一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素である請求項 1 のポジ型感光性組成物。

【請求項 3】 前記光吸収色素が、シアニン色素、ポリメチン色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素、ピリリウム色素及びチオピリリウム色素より選ばれた少なくとも一つの化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 4】 前記高分子化合物がノボラック樹脂及び／又はポリビニルフェノール樹脂であることを特徴とする請求項 1～3 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 5】 前記高分子化合物がノボラック樹脂であることを特徴とする請求項 4 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 6】 該組成物が、光熱変換物質により光化学的増感作用を受ける化合物を含有しないことを特徴とする請求項 1～5 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 7】 ポジ型感光性組成物の成分として更に、(c) 本質的に (a) 成分の赤外吸収色素及び (b) 成分の高分子化合物からなる配合物のアルカリ性現像液に対する溶解速度を低減し得る溶解抑制剤を含有することを特徴とする請求項 1～6 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 8】 溶解抑制剤が、光熱変換物質により実質的に光化学的増感作用を受けない化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 9】 前記溶解抑制剤が (a) 成分の赤外吸収色素及び (b) 成分の高分子化合物からなる配合物のアルカリ性現像液に対する溶解速度を 50% 以下に低減し得る化合物であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 10】 前記溶解抑制剤が、スルホン酸エステル類、リン酸エステル類、芳香族カルボン酸エステル類、カルボン酸無水物類、芳香族ケトン類、芳香族アルデヒド類、芳香族アミン類及び芳香族エーテル類から選ばれた少なくとも一つであることを特徴とする請求項 7～9 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 11】 前記溶解抑制剤が、紫外光に対し実質的に感光性を有さない化合物であることを特徴とする請求項 7～10 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 12】 前記溶解抑制剤が、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物であることを特徴とする請求項 7～10 に記載

のポジ型感光性組成物。

【請求項 13】 溶解抑制剤がノボラック樹脂の  $\alpha$ -キノンジアド化合物であることを特徴とする請求項 12 のポジ型感光性組成物。

【請求項 14】 感光性組成物の成分として、光酸発生剤を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1～13 に記載のポジ型感光性組成物。

【請求項 15】 光熱変換物質及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物であって、該組成物の露光部に於けるアルカリ現像液に対する溶解性 (A) と、該露光部の加熱後のアルカリ現像液に対する溶解性

(B) とが  $B < A$  なる性質を有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項 16】 請求項 1～15 に記載のポジ型感光性組成物を支持体上に設けてなるポジ型感光性平版印刷版。

【請求項 17】 請求項 16 に記載のポジ型感光性平版印刷版を、波長域 650～1300 nm に属しかつ前記高分子化合物を画像形成可能ならしめるほど十分な光強度の光線を用いて走査露光する工程を含むことを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製版方法。

【請求項 18】 請求項 16 に記載のポジ型感光性平版印刷版を、波長域 650～1300 nm に属しかつ光強度が  $2 \times 10^6 \text{ mJ/s} \cdot \text{cm}^2$  以上の光線を用いて走査露光する工程を含むことを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製版方法。

【請求項 19】 前記光線の光源が半導体レーザー又は YAG レーザーである請求項 17 又は 18 に記載のポジ型感光性平版印刷版の製版方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、650～1300 nm の波長域の光線に対する新規なポジ型感光性組成物に関する。更に詳しくは、半導体レーザーや YAG レーザー等を用いた直接製版に好適なポジ型感光性組成物、それを用いたポジ型感光性平版印刷版、及びポジ型感光性平版印刷版の製版方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザー光あるいはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光または感熱ダイレクト製版システムが注目されている。特に、高出力の半導体レーザーや YAG レーザーを用いる、高解像度のレーザー感光ダイレクト製版システムは、小型化、製版作業時の環境光や版材コストの面から、その実現が強く望まれていた。

【0003】 一方、従来より、レーザー感光または感熱を利用した画像形成方法としては、昇華転写色素を利用し色材画像を形成する方法ならびに平版を作成する方法

などが知られている。後者においては、例えば、ジアゾ化合物の架橋反応を利用し、平版印刷版を作成する方法（例えば、特開昭52-151024号、特公平2-51732号、特開昭50-15603号、特公平3-34051号、特公昭61-21831号、特公昭60-12939号、米国特許第3664737号の公報または明細書等参照）、ニトロセルロースの分解反応を利用し、平版印刷版を作製する方法（例えば、特開昭50-102403号、特開昭50-102401号等の公報参照）等が知られている。

【0004】近年、化学増幅型のフォトレジストに長波長光線吸収色素を組み合わせた技術が散見されるようになった。例えば特開平6-43633号明細書には特定なスクアリウム色素に光酸発生剤およびバインダー等を組合せた感光材料が開示されている。また、更にこれに類する技法として赤外線吸収色素、潜伏性プレステッド酸、レゾール樹脂およびノボラック樹脂を含む感光層を半導体レーザー等により像状に露光し平版印刷版を作製する技術が提案されており（特開平7-20629号明細書）、更に、前記潜伏性プレステッド酸に代え s トリアジン化合物を用いる技術も開示されている（特開平7-271029号明細書）。

【0005】これら従来の技術は、実用上、その特性が必ずしも充分ではなかった。更に、大きな問題点として、通常、このような化学増幅型感光版の場合は露光後の加熱処理工程が必須であり、この後、加熱処理条件等の振れに起因して、得られる画像の品質安定性は必ずしも充分でなく、従ってこの工程を含まない技術が望まれていた。前述の特開平7-20629号、7-271029号各明細書には、前記の後加熱処理を経ずにポジ画像を得る手法が提案されているが具体的な実施例は示されておらず、ポジ画像を得た事実及びその具体的手法は全く示されていない。また、これらの技術は、感材が紫外光に対しても感光するため、紫外光を含まない黄色灯の下で作業する必要がある、作業性の点で問題があった。

【0006】また、米国特許第5,491,046号明細書には、それらの組成物に対する製版方法、特に露光方法が示されているが、やはりポジ作用の実施例は示されていない。又、特開昭60-175046号には、アルカリ可溶性フェノール樹脂と輻射線感光性オニウム塩とからなり、組成物が光可溶化性である輻射線感光性組成物が開示され、該組成物は、オニウム塩の光分解的分解が樹脂に溶解度を回復させ、光可溶化系の基本的要請を満たすこと、更に、オニウム塩はUVから可視へそして赤外の中に至る広範囲の電磁スペクトルに対して増感されることが示されている。

【0007】ところで、これらの画像形成は、本質的には露光部と非露光部とで現像液に対する溶解性の差異を生ずることによって得られるものであるが、その差異を

生ずるためには組成物中の成分の何れかが化学変化を起こすことが通常であり、そのような化学変化を起こすために、例えば光酸発生剤、ラジカル開始剤、架橋剤さらには増感剤等の添加剤がしばしば必要とされ、そのため系が複雑になるという問題もあった。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の諸問題に鑑みなされたものであり、即ち、本発明の目的は、その成分構成が極めて単純であり、半導体レーザーやYAGレーザー等による直接記録に適し、しかも高感度で保存性も良好なポジ型感光性組成物及びポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。更に別の目的は赤外線に高感度で露光後、後加熱処理を必要としない新規なポジ型感光材料及びポジ型感光性平版印刷版を提供するものである。更に、本発明の他の目的は、黄色灯下での作業を必要とせず、紫外光を含む通常の白色灯下での作業が可能な感光材料及びポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。更に、本発明の他の目的は平版印刷版としてのバーニング適性の優れたポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。更に、本発明の他の目的は該ポジ型感光性平版印刷版を高感度で露光し得る製版方法を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は下記の本発明の構成、即ち、露光部と非露光部においてアルカリ現像液に対する溶解性に差異を生ずるポジ型感光性組成物において、該溶解性に差異を生ぜしめる本質的成分として、(a) 光熱変換物質、及び(b) 主として化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性が変化し得る高分子化合物を含有することと特徴とするポジ型感光性組成物、該ポジ型感光性組成物を支持体上に設けてなるポジ型感光性平版印刷版、及び該ポジ型感光性平版印刷版を、波長域650~1300nmに属しかつ前記高分子を画像形成可能ならしめるほど十分な光強度の光線を用いて走査露光する工程を含むことを特徴とするポジ型感光性平版印刷版の製版方法により達成し得る。又、本発明の目的は、光熱変換物質及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物であって、該組成物の露光部に於けるアルカリ現像液に対する溶解性(A)と、該露光部の加熱後のアルカリ現像液に対する溶解性(B)とがB<Aなる性質を有することを特徴とするポジ型感光性組成物により達成し得る。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。従来より、ポジ型感光性組成物としては、アルカリ可溶性樹脂及び感光性付与成分としてo-キノンジアジド基含有化合物を含んだ系が知られている。この系では、o-キノンジアジド基含有化合物が吸収可能な紫外光を照射することにより、ジアゾ部分が分解し最終的にカルボン酸が生成することによって、樹脂のアルカリ可

10

20

30

40

50

溶性が増加し、即ち露光部分のみがアルカリ現像液に溶解することによって画像が形成するものと考えられている。又、前述の特開昭60-175046号に記載の組成物は、オニウム塩の光分解的分解が樹脂の溶解性に関与している。従って、これらの系は感光性組成物中の成分が化学変化を伴うものである。

【0011】本発明は、驚くべきことに、光熱変換分解物質とアルカリ可溶性樹脂という化学変化を期待し得ない極めて単純な系で、ポジ画像を形成することができる感光性組成物を提供するものである。本発明の感光性組成物がこのような優れた効果を奏する理由は必ずしも明らかではないが、光熱変換分解物質によって吸収された光エネルギーが、熱に変換され、その熱を受けた部分のアルカリ可溶性樹脂がコンフォメーション変化等の何らかの化学変化以外の変化を起こし、その部分のアルカリ可溶性が高まることによって、アルカリ現像液により画像が形成されるものと考えられる。

【0012】このような効果が主として化学変化以外の変化によっておこることは、例えば一旦光照射を行った本発明の感光性組成物を50℃付近で24時間加温した場合、露光直後には増加した露光部のアルカリ可溶性が、しばしば露光前に近い状態へ戻るという可逆現象がみられることから推察できる。従って、本発明は、光熱変換物質及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物であって、該組成物の露光部に於けるアルカリ現像液に対する溶解性(A)と、該露光部の加熱後のアルカリ現像液に対する溶解性(B)とが $B < A$ なる性質を有することを特徴とするポジ型感光性組成物をも提供するものである。尚、該感光性組成物自体のガラス転移温度(又は軟化点)と該可逆現象の難易度との関係を調べた結果、前記転移温度が低い程、同可逆現象が起こり易い傾向が認められたことも前述の機構を裏付けるものである。

【0013】従って、本発明のポジ型感光性組成物の必須構成成分としては成分(a)の光熱変換物質、及び成分(b)の高分子化合物のみであり、活性放射線の作用

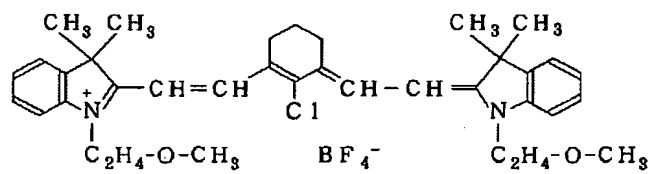
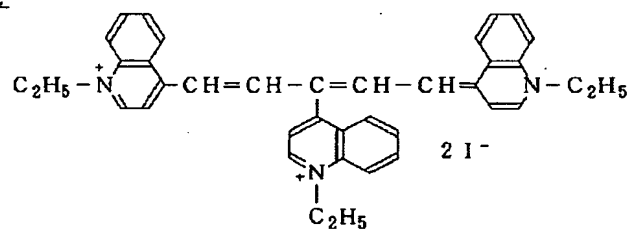
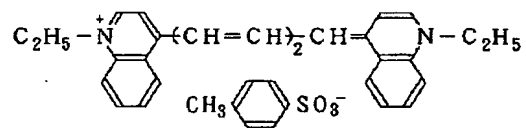
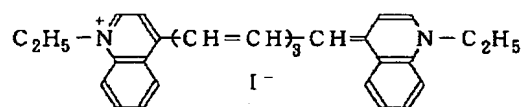
によりアルカリ可溶性樹脂のアルカリ可溶性を増加させるような物質、例えば前記した $\alpha$ -キノンジアジド基含有化合物や、特開昭61-143747号公報に記載されている活性放射線により酸を発生する化合物(光酸発生剤)と酸の作用により現像液に対する溶解度が増加する化合物との組み合わせ等の物質は実質的に不必要なものであることを理解すべきである。また、本発明のポジ型感光性組成物のもっぱらポジ画像の形成に供されるものであって、ネガ型感光性組成物の成分として用いられる、活性放射線の作用により現像液に不溶となる物質、例えばジアゾ樹脂や、架橋剤、エチレン性単量体と重合開始剤との組み合わせ、及びこれらを活性化する増感剤等もまた、実質的に不必要なものである。従って、ポジ型及びネガ型のいずれにも使用できる感光性組成物とも明らかに区別されるものである。又、本発明の組成物は、オニウム塩のような光熱変換物質により光化学的増感作用を受ける化合物を含まず、特開昭60-175046号の組成物とも明らかに区別されるものである。

【0014】また、本発明のポジ型感光性組成物には、後述するように露光前の感光性層のアルカリ溶解性を低下させる作用を有する溶解抑止剤を含んでいてもよい。まず、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる第1成分である、光熱変換物質(以下、光吸収色素と称す)について説明する。該物質としては、吸収した光を熱に変換しうる化合物であれば特に限定されないが、波長域650~1300nmの一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素(a)が特に有効である。本発明に用いられる光吸収色素は、650~1300nmの波長域の光を効率よく吸収する一方、紫外領域の光は、ほとんど吸収しないか、吸収しても実質的に感応せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によつては、感光性組成物を変成させる作用のない化合物である。これらの光吸収色素の具体例を第1表に示す。

【0015】

【表1】

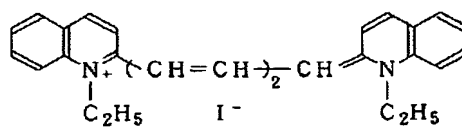
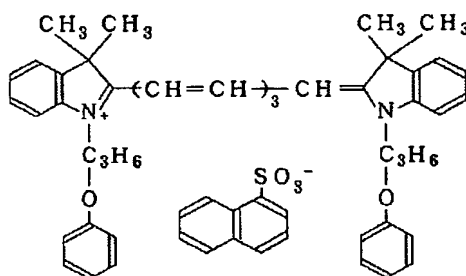
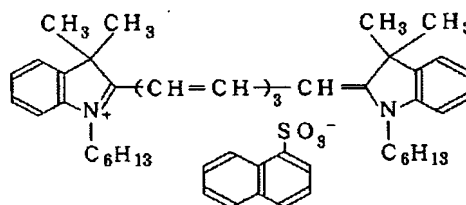
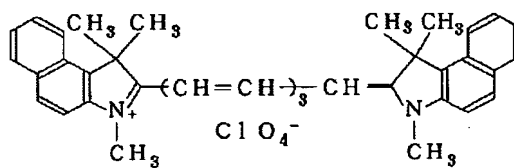
## 第 1 表

S-1S-2S-3S-4

【0016】

【表2】

## 第 1 表 (つづき)

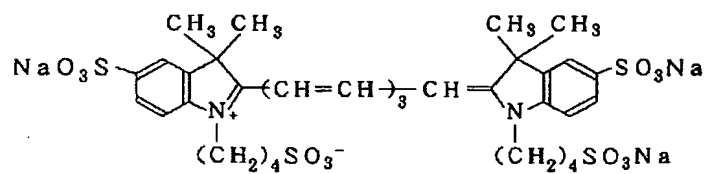
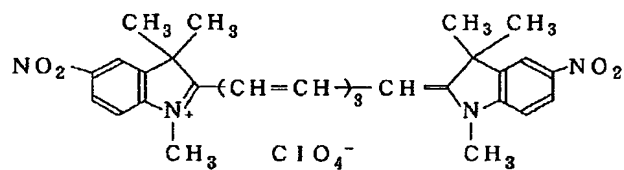
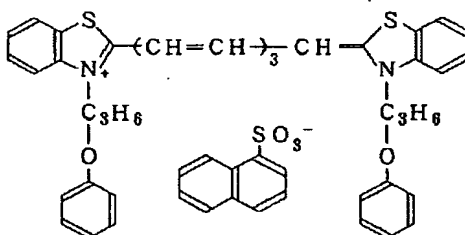
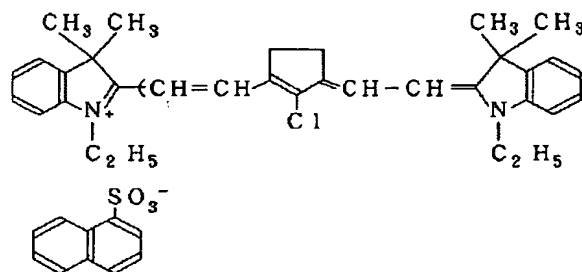
S-5S-6S-7S-8

【0017】

【表3】



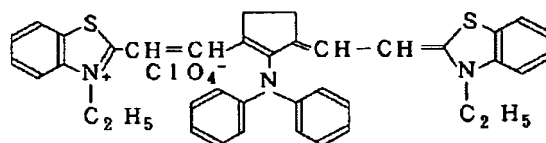
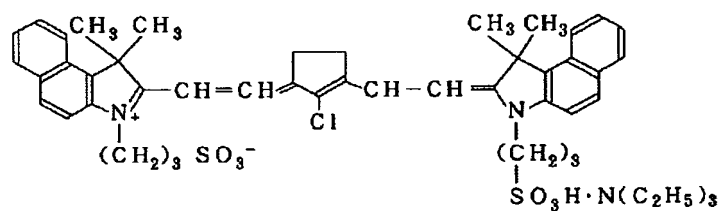
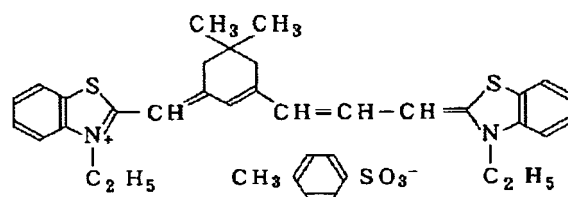
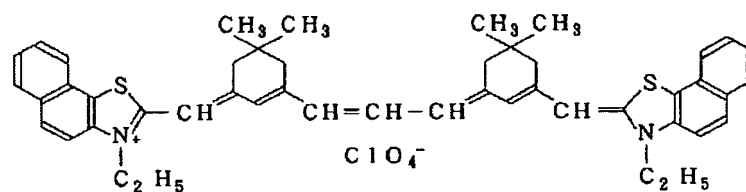
## 第 1 表 (つづき)

S-9S-10S-11S-12

【0018】

【表4】

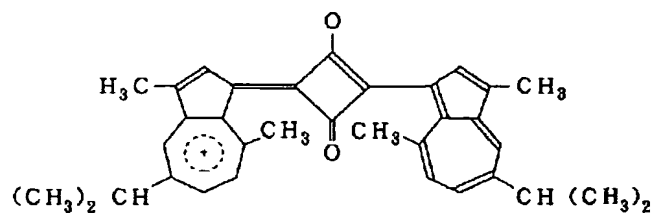
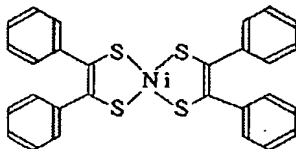
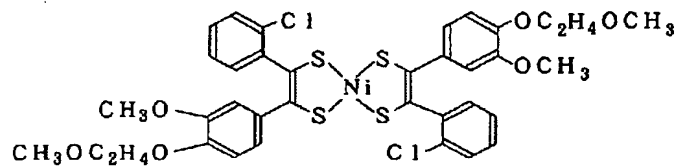
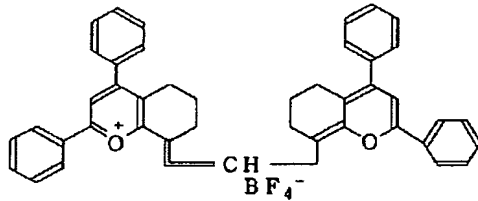
## 第 1 表 (つづき)

S-13S-14S-15S-16

【0019】

【表5】

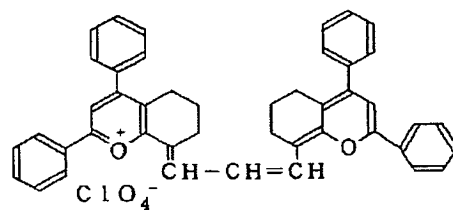
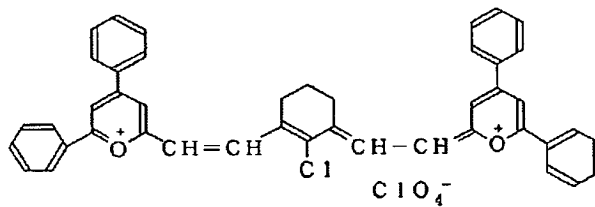
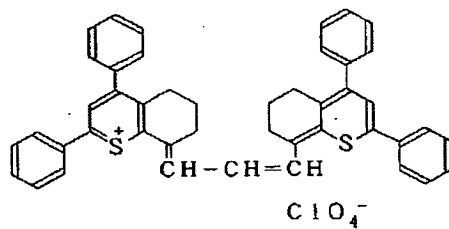
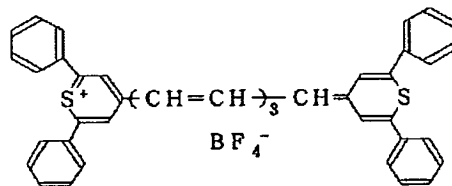
## 第 1 表 (つづき)

S-17S-18S-19S-20

【0020】

【表6】

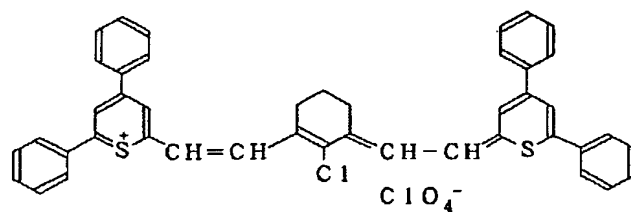
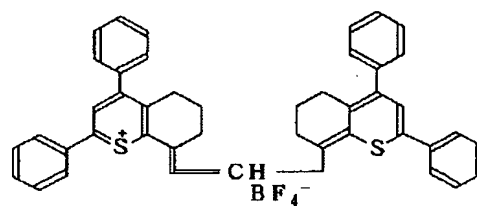
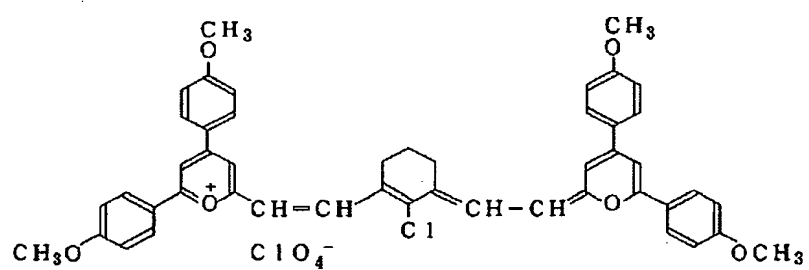
## 第 1 表 (つづき)

S-21S-22S-23S-24

【0021】

【表7】

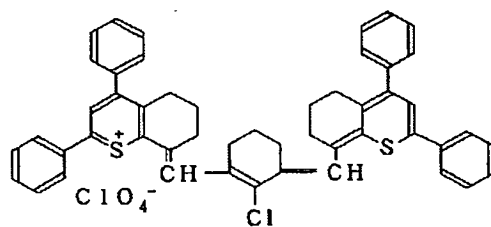
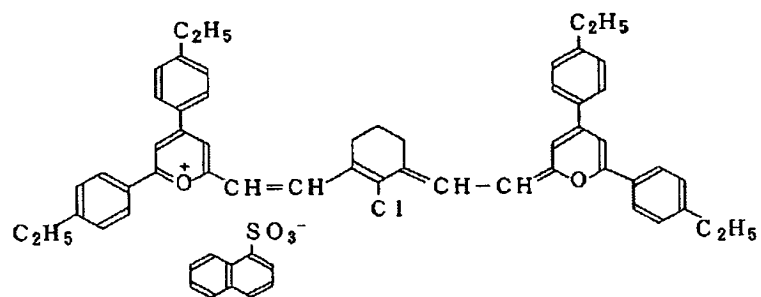
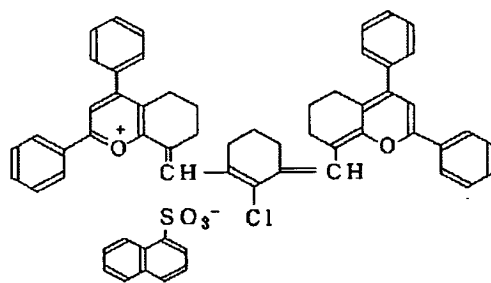
## 第 1 表 (つづき)

S-25S-26S-27

【0022】

【表8】

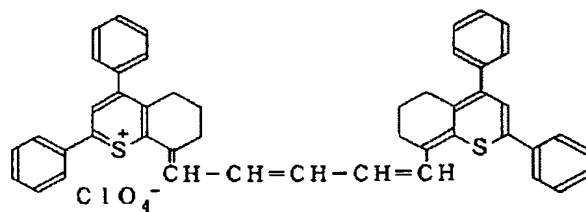
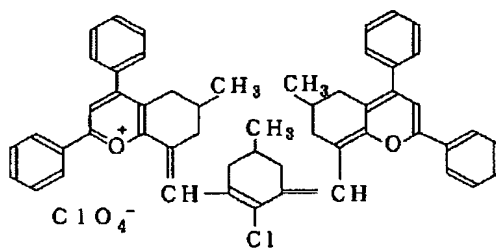
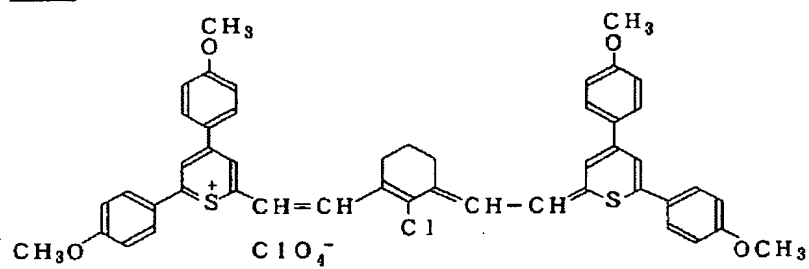
## 第 1 表 (つづき)

S-28S-29S-30

【0023】

【表9】

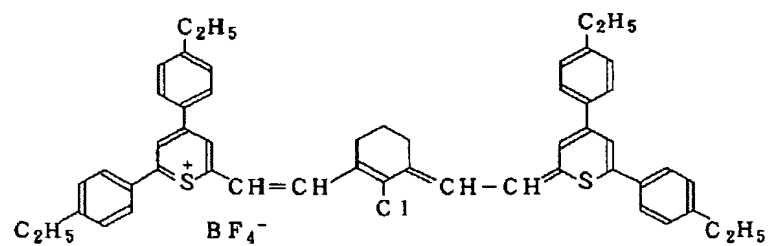
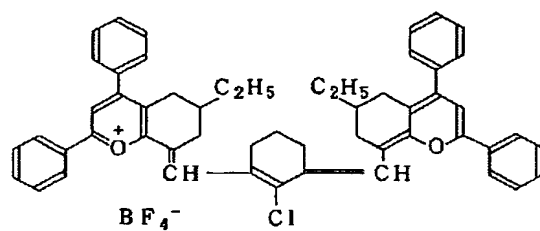
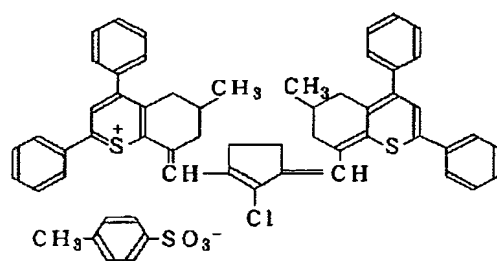
## 第 1 表 (つづき)

S-31S-32S-33

【0024】

【表10】

## 第 1 表 (つづき)

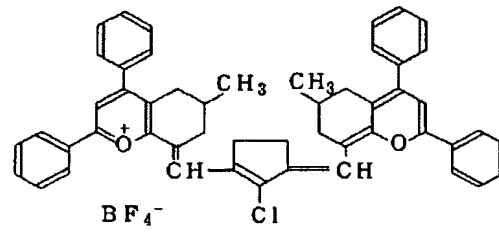
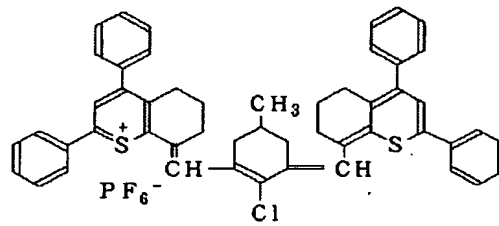
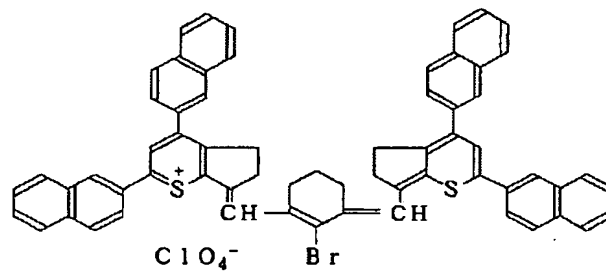
S-34S-35S-36

【0025】

【表11】



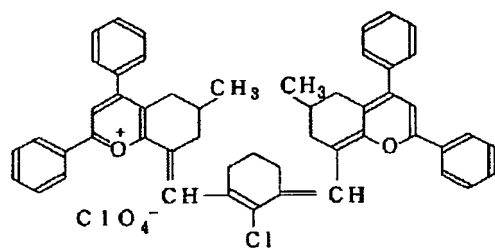
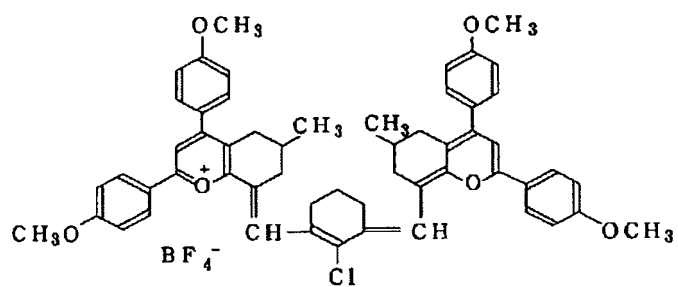
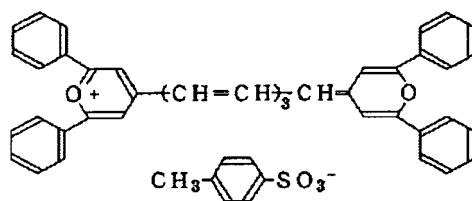
## 第 1 表 (つづき)

S-37S-38S-39

【0026】

30 【表12】

## 第 1 表 (つづき)

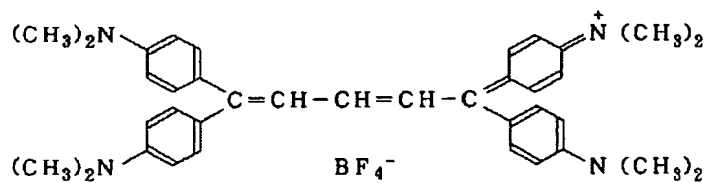
S-40S-41S-42

【0027】

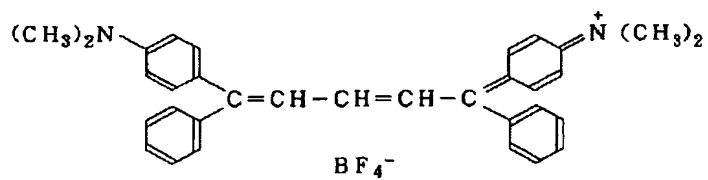
【表13】

## 第 1 表 (つづき)

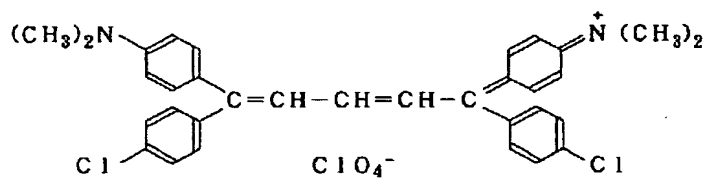
S-43



S-44



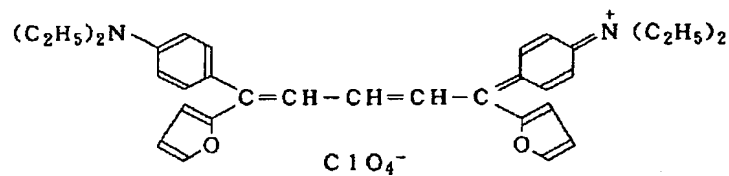
S-45



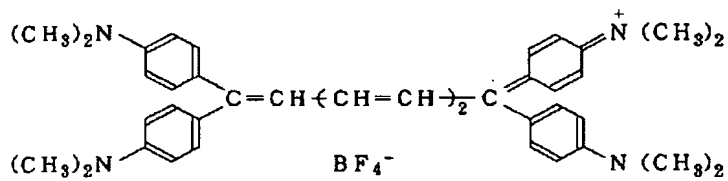
【0028】

\* \* 【表 14】  
第 1 表 (つづき)

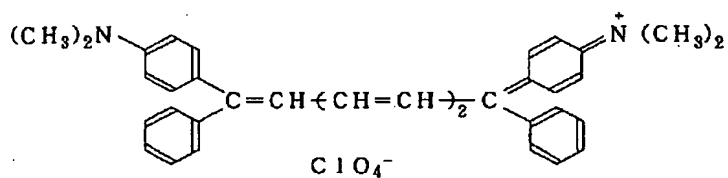
S-46



S-47



S-48

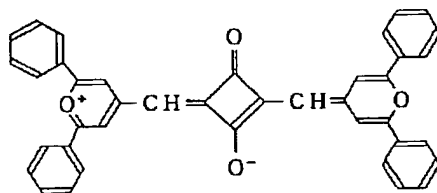


【0029】

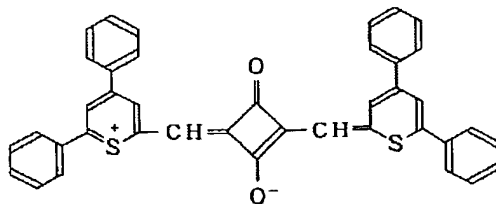
【表 15】

## 第 1 表 (つづき)

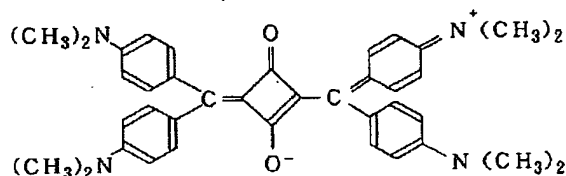
S-49



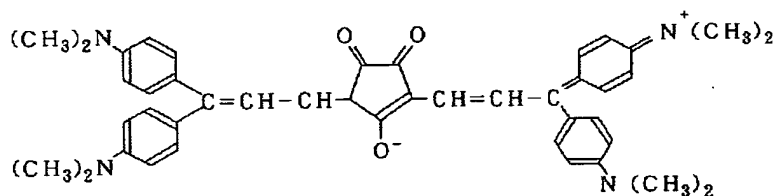
S-50



S-51



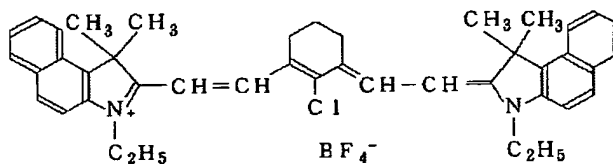
S-52



【0030】

\* \* 【表16】  
第 1 表 (つづき)

S-53

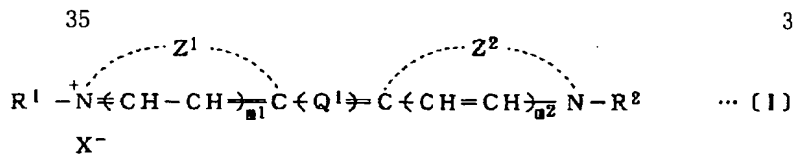


【0031】これらの色素は常法に従って合成し得る。これらの内、シアニン色素、ポリメチン色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素が好ましい。更に、シアニン色素、ポリメチン色素、ピリリウム色素、チオピリリウム色素がより好ましい。これらの内、特に好ましい色素は、波長域650～900nmにおいては下記一般式【I】で表さ

れるシアニン色素または一般式【II】で表されるポリメチン色素であり、波長域800～1300nmにおいては下記一般式【III】表されるピリリウム色素またはチオピリリウム色素である。

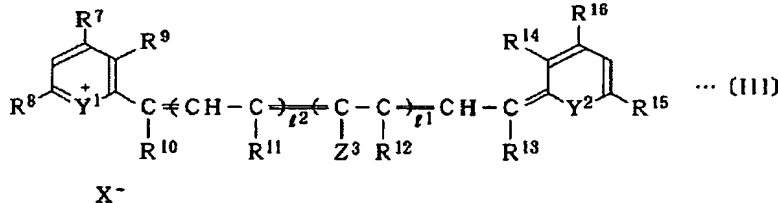
【0032】

【化1】



【0033】〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は置換基を有していても良いC。以下のアルキル基であり、該置換基は、フェニル基、フェノキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、カルボキシ基であり； $Q^1$  は置換基を有していても良いヘプタメチン基であり、該置換基は、C。以下のアルキル基、ハロゲン原子、アミノ基であるか、該ヘプタメチン基がその2つのメチン炭素上の置換基が相互に結合して形成された置換基を有していても良いシクロヘキセン環またはシクロペンテン環を含むものであっても良く、該置換基はC。以下のアルキル基またはハロゲン原子であり； $m^1$ 、 $m^2$  は各々が0または1であり； $Z^1$ 、 $Z^2$  は含窒素複素環を形成するに必要な原子群であり； $X^-$  は対アニオンを示す。〕

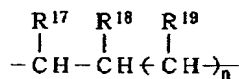
【0034】



【0037】〔式中、 $Y^1$ 、 $Y^2$  は酸素または硫黄原子； $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^{15}$  および $R^{16}$  は置換基を有していても良いフェニル基またはナフチル基であり、該置換基はC。以下のアルキル基もしくはC。以下のアルコキシ基であり； $l^1$ と $l^2$ は各々独立に0または1を示し； $R^9 \sim R^{14}$  は水素原子またはC。以下のアルキル基を示すかあるいは各々独立に $R^9$ と $R^{10}$ 、 $R^{11}$ と $R^{12}$ または $R^{13}$ と $R^{14}$ とが相互に結合して

【0038】

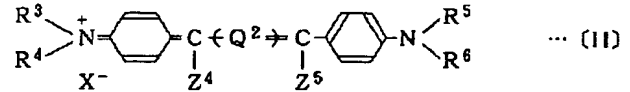
【化4】



【0039】（但し $R^{17} \sim R^{19}$  は水素原子またはC。以下のアルキル基であり、 $n$ は0または1を示す。）の連結基を形成しても良く； $Z^3$  はハロゲン原子または水素原子； $X^-$  は対アニオンを示す。〕

以上の〔I〕、〔II〕および〔III〕式における対アニオン $X^-$ を具体的に示すに、例えば、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 等の無機酸アニオン、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタレン-1-スルホン酸、酢酸の様な有機酸アニオンを挙げることができる。これらの光吸収色素の本発明のポジ型感光性組成物中における使用割合は、重量比で好ましくは0.1～30%、より好ましくは1～20%である。

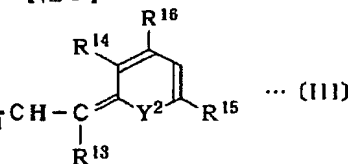
\* 【化2】



【0035】〔式中、 $R^3 \sim R^6$  はC。以下のアルキル基であり； $Z^4$ 、 $Z^5$  は置換基を有していても良いアリール基であり、該アリール基は、フェニル基、ナフチル基、フリル基またはチエニル基であり、該置換基はC。以下のアルキル基、C。以下のアルキル基を有するジアルキルアミノ基、C。以下のアルコキシ基およびハロゲン原子である。 $Q^2$  はトリメチン基またはペンタメチン基を示し； $X^-$  は対アニオンを示す。〕

【0036】

\* 【化3】



【0040】次に、本発明のポジ型感光性組成物に用いられる第2成分である主として化学変化以外の変化によって、アルカリ現像液に対する溶解性が変化する高分子化合物（以下、高分子または樹脂と称す）（b）について説明する。このような高分子としては、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、アクリル酸誘導体の共重合体等のアルカリ可溶性樹脂等が挙げられるが、これらのうちノボラック樹脂またはポリビニルフェノール樹脂が好ましい。

【0041】ノボラック樹脂としては、フェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノールA、トリスフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、t-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも1種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類及び、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類から選ばれた少なくとも1種のアルデヒド類又はケトン類と重縮合させたものが挙げられる。

【0042】ホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドの代わりに、それぞれパラホルムアルデヒド及びパラアルデヒドを使用してもよい。ノボラック樹脂のゲルパーミ

ュエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略す）測定によるポリスチレン検算重量平均分子量（以下、GPC測定による重量平均分子量をMwと略す）が好ましくは1,000~15,000、特に好ましくは1,500~10,000のものが用いられる。

【0043】ノボラック樹脂の芳香族炭化水素類としては、より好ましくは、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,5-キシレノール、及び3,5-キシレノール、レゾルシンから選ばれる少なくとも1種のフェノール類をホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどのアルデヒド類の中から選ばれる少なくとも1種と重縮合したノボラック樹脂が挙げられる。

【0044】中でも、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2,5-キシレノール：3,5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で40~100：0~50：0~20：0~20：0~20のフェノール類または、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で1~100：0~70：0~60のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。アルデヒド類の中でも、特にホルムアルデヒドが好ましい。尚、後述する如く、本発明の感光性組成物は、更に溶解抑制剤を含んでも良く、その場合、*m*-クレゾール：*p*-クレゾール：2,5-キシレノール：3,5-キシレノール：レゾルシンの混合割合がモル比で70~100：0~30：0~20：0~20のフェノール類または、フェノール：*m*-クレゾール：*p*-クレゾールの混合割合がモル比で10~100：0~60：0~40のフェノール類とアルデヒド類との重縮合物であるノボラック樹脂が好ましい。

【0045】ポリビニルフェノール樹脂としては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、2-（*o*-ヒドロキシフェニル）プロピレン、2-（*m*-ヒドロキシフェニル）プロピレン、2-（*p*-ヒドロキシフェニル）プロピレンなどのヒドロキシスチレン類の単独または2種以上の重合体が挙げられる。ヒドロキシスチレン類は芳香環に塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲンあるいはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル置換基等の置換基を有していてもよく、従ってポリビニルフェノール類としては、芳香環にハロゲン又はC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル置換基を有していても良いポリビニルフェノールが挙げられる。

【0046】ポリビニルフェノール樹脂は、通常、置換基を有していてもよいヒドロキシスチレン類を単独で又は2種以上をラジカル重合開始剤またはカチオン重合開始剤の存在下で重合することにより得られる。かかるポリビニルフェノール樹脂は、一部水素添加を行なったものでもよい。又、*t*-ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基などでポリビニルフェノール類の一部のOH基を保護した樹脂でもよい。ポリビニルフェノール

樹脂のMwは、好ましくは1,000~100,000、特に好ましくは1,500~50,000のものが用いられる。

【0047】ポリビニルフェノール樹脂としては、より好ましくは、芳香環にC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル置換基を有していてもよいポリビニルフェノールが挙げられ、未置換のポリビニルフェノールが特に好ましい。以上のノボラック樹脂またはポリビニルフェノール樹脂のMwが、上記範囲よりも小さいと十分な塗膜が得られず、この範囲よりも大きいと未露光部分のアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、パターンが得られない傾向にある。

【0048】上述の樹脂のうち、特に、ノボラック樹脂が好ましい。本発明で用いられる前記の成分（a）及び成分（b）から成るポジ型感光性組成物中におけるこれら樹脂の使用割合は重量比で好ましくは70%~99.9%であり、特に好ましくは80%~99%である。本発明の感光性組成物は、その成分として、光吸収色素（a）と、前記アルカリ可溶性樹脂（b）から成る配合物のアルカリ性現像液に対する溶解速度を低減し得る溶解抑制剤（c）（以下、単に溶解抑制剤と称す）を更に含んでもよい。

【0049】本発明の感光性組成物において、溶解抑制剤を含有させた場合、感光性組成物がしばしば良好なポジ型感光特性を示すことがある。本組成物において、該溶解抑制剤の作用については必ずしも明らかでないが、少なくとも、本組成物による感光材料は非露光部において該溶解抑制剤の添加による現像液に対する溶解抑制特性を示す一方、露光部においてはその効果が解消するばかりではなく、しばしば溶解促進効果を示し、即ち、露光部と未露光部とのコントラストを増大させる効果を示し、その結果、良好なポジ画像をもたらすものと考えられる。但し、本発明の組成物は、化学変化以外の変化によってアルカリ現像液に対する溶解性が変化するものであるため、溶解抑制剤も露光による化学変化をうけない化合物であるべきであり、換言すれば光熱変換物質により、実質的に光化学的増感作用を受けない化合物である。

【0050】また、本願発明の感光性組成物には、アルカリ可溶性樹脂（b）と光吸収色素（a）が必須成分として含まれているので、溶解抑制剤（c）は上述の通り、成分（a）及び（b）の配合物の溶解を抑制する作用を示すものであるが、実質的には、アルカリ可溶性樹脂（b）の溶解を抑制しているものと考えられる。該溶解抑制剤は、少なくとも、その添加により前記成分（a）及び（b）からなる配合物のアルカリ現像液に対する溶解速度を80%以下に抑制する化合物でなければならないが、好ましくは、該溶解速度が50%以下に、更に好ましくは30%以下に抑制する化合物である。

【0051】簡便な溶解抑制効果の測定方法としては、

例えば、先ず、支持体上に前記成分(a)及び成分

(b)の所定量の配合物を塗布し、それを当該アルカリ性現像液に浸漬し、その浸漬時間と膜厚減少量との相関性を求める。次に溶解抑止剤、試料の所定量を前記の配合物に添加した後、前と同一膜厚にて塗布し、同様にして浸漬時間と膜厚減少量との関係を求める。これらの測定値から両者の溶解速度比を求めることができるから、用いた溶解抑止剤の試料の溶解速度低減効果をその相対速度として測定し得る。具体例として、ノボラック樹脂の20重量相当%の量、抑止剤を付加的に添加した場合のそれらの事例を実施例中に記載した。

【0052】本発明に用いられる有効な溶解抑止剤としては広範な化合物が適用し得ることが分った。しかし該溶解抑止剤は感光層中に安定して残留しなければならないから、常温、常圧で固体、もしくは常圧で沸点180℃以上の液体であることが好ましい。有効なこれらの化合物を例示するに、スルホン酸エステル、リン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、芳香族ジスルホン、カルボン酸無水物、芳香族ケトン、芳香族アルデヒド、芳香族アミン及び芳香族エーテル化合物を挙げることができ、これらは単独で又は2種以上混合して使用できる。

【0053】更に、それらを具体的に例示するに、例えば、ベンゼンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸-n-ヘキシル、ベンゼンスルホン酸フェニル、ベンゼンスルホン酸ベンジル、ベンゼンスルホン酸フェニルエチル、p-トルエンスルホン酸エチル、p-トルエンスルホン酸-t-ブチル、p-トルエンスルホン酸-n-オクチル、p-トルエンスルホン酸-2-エチルヘキシル、p-トルエンスルホン酸フェニル、p-トルエンスルホン酸フェニルエチル、1-ナフタレンスルホン酸エチル、2-ナフタレンスルホン酸フェニル、1-ナフタレンスルホン酸ベンジル、1-ナフタレンスルホン酸フェニルエチル、ビスフェノールAジメチルスルホネート等のスルホン酸エステル類；リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリ(2-エチルヘキシル)、リン酸トリフェニル、リン酸トリトリル、リン酸トリクレジル、リン酸トリ(1-ナフチル)等のリン酸エステル類；安息香酸メチル、安息香酸n-ヘブチル、安息香酸フェニル、安息香酸1-ナフチル、1-ピリジンカルボン酸n-オクチル、トリス(n-ブトキシカルボニル)-s-トリアジン等の芳香族カルボン酸エステル類；モノ、ジまたはトリクロル酢酸無水物、フェニルコハク酸無水物、マレイン酸無水物、無水フタル酸、無水安息香酸等のカルボン酸無水物；ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジル、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等の芳香族ケトン類；p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-メトキシベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド等の芳香族アルデヒド類；トリフェニルアミン、ジフェニルアミン、トリトリルアミン、ジフェニルナフチルアミン等の芳香

族アミン類；エチレングリコールジフェニルエーテル、2-メトキシナフタレン、ジフェニルエーテル、4, 4'-ジエトキシビスフェノールA等の芳香族エーテル類を挙げることができる。これらの化合物には本発明の効果を損なわない種類の置換基、例えばアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、フェニル基等で置換されていても良い。更に、また、ポリマーや樹脂等に組み込まれた構造を有していても良く、例えば、ノボラック樹脂やポリビニルフェノールの水酸基へエステル結合により担持させたスルホン酸エステル等が挙げられ、これらはしばしば良好な抑止効果を与える。

【0054】これらの溶解抑止剤としては、その構造中に紫外光に対し感光性を有する種類のもの、例えば、o-キノンジアジドスルホン酸エステル等のo-キノンジアジド基含有化合物やジフェニルジスルホン等の芳香族ジスルホン類等を含んでいても良好な画像を得ることができる。但し、この場合は、通常、黄色灯下で作業を行う必要がある。従って、より好ましい本発明の具体的な態様は紫外光に対し実質的な感光性を有しない溶解抑止剤を用いた技術である。それらは本明細書の実施例に於て例示した様に、白色灯の環境下での長時間作業に耐えられる感光材料であって、実技上、更に、大きな利点をもたらす。所望により用いられるこれら溶解抑止剤(c)は前述の成分(a)、成分(b)の合計重量に対し、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下の量、付加的に添加しても良い。

【0055】なお、溶解抑止剤としてo-キノンジアジド基含有化合物を用いた場合、感光性組成物を紫外線照射すれば従来と同様の作用でポジ型画像が得られることとなるが、本発明の感光性組成物は、有利には、波長域650~1300nmの光によって画像を形成することが特徴であり、この波長域では、o-キノンジアジド基含有化合物の光分解反応は実質的に起こり得ないと考えられる。このことは、例えば特開昭60-175046に「あるとしてもほんのわずかに増感せられるにすぎないキノンジアジド及びジアゾニウム塩と対照的にオニウム塩は電磁スペクトルの可視及び赤外領域の全体にわたって広範な種類の化合物によって容易に増感せられる」と記載されていることからわかる。しかし、o-キノンジアジド基含有化合物のような1, 2-ジアゾケトン類は熱によっても分解反応を起こすことが知られているので、波長域650~1300nmの光を照射した場合には、光吸収色素によって変換された熱によって分解し、その結果として露光部分のアルカリ可溶性の増大作用を併発していることも考えられる。

【0056】本発明においては、露光部分と非露光部分との現像液に対する現像性の差異は本質的にはあく迄光吸収色素と、その光吸収によってアルカリ現像液による溶解性に差異を生じ得る高分子化合物の組合せによって、達成されることが理解されるべきである。尚、o-

キノンジアジド基含有化合物は、紫外～可視領域に吸収を有するため、溶解抑止剤として $\alpha$ -キノンジアジド基含有化合物を用いる場合には、通常、黄色灯下での作業を必要とする。しかしながら、該化合物はしばしば望ましいバーニング適性をもたらす。これらの $\alpha$ -キノンジアジド基含有化合物としては、例えば、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物と、種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物、或いはフェノール類及びアルデヒドまたはケトンの重縮合樹脂とのエステル化合物が好ましい。

【0057】前記フェノール類としては、例えば、フェノール、 $\alpha$ -クレゾール、 $m$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、3,5-キシレノール、カルバクロール、チモール等の一価フェノール、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン等の二価フェノール、ピロガロール、フロログルシン等の三価フェノール等が挙げられる。前記アルデヒドとしてはホルムアルデヒド、ベンゾアルデヒド、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、フラフラール等が挙げられる。これらのうち好ましいものはホルムアルデヒド及びベンズアルデヒドである。前記ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0058】前記重縮合樹脂の具体的な例としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、 $m$ -クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、 $m$ -,  $p$ -混合クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ベンズアルデヒド樹脂、ピロガロール・アセトン樹脂等が挙げられる。かかる重縮合樹脂の分子量(Mw)は好ましくは1000~10000、特に好ましくは1500~5000である。

【0059】前記 $\alpha$ -キノンジアジド化合物のフェノール類のOH基に対する $\alpha$ -キノンジアジドスルホン酸の縮合率(OH基1個に対する反応率)は、5~80%が好ましく、より好ましいのは10~45%である。上記 $\alpha$ -キノンジアジド化合物のうち、1,2-ナフトキノンジアジドスルホンクロリドをピロガロールアセトン樹脂と反応させて得られる $\alpha$ -キノンジアジド化合物が特に好ましい。

【0060】本発明に使用する感光性組成物は、通常、上記各成分を適当な溶媒に溶解して用いられる。溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与える溶媒であれば特に制限はないが、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジ

エチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコールなどのアルコール系溶媒、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチルピロリドンなどの高極性溶媒、あるいはこれらの混合溶媒、さらにはこれらに芳香族炭化水素を添加したものなどが挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して通常重量比として1~20倍程度の範囲である。

【0061】なお、本発明の感光性組成物は、その性能を損なわない範囲で種々の添加剤、例えば染料、顔料、塗布性改良剤、現像改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等を含有することも可能である。本発明に使用する感光性組成物を支持体表面に設ける際に用いる塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布及びカーテン塗布等を用いることが可能である。塗布量は用途により異なるが、例えば0.1~10.0 g/m<sup>2</sup> (固形分として) が好ましい。また乾燥温度としては、例えば20~150℃、好ましくは30~120℃が採用される。

【0062】本発明に使用する感光性組成物を用いた感光層を設ける支持体としては、アルミニウム、亜鉛、鋼、銅等の金属板、並びにクロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、鉄等がメッキ又は蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム及びガラス板、樹脂が塗布された紙、アルミニウム等の金属箔が張られた紙、親水化处理したプラスチックフィルム等が挙げられる。このうち好ましいのはアルミニウム板である。本発明の感光性平版印刷版の支持体としては、塩酸または硝酸溶液中での電解エッチングまたはブラシ研磨による砂目立て処理、硫酸溶媒中での陽極酸化処理および必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されているアルミニウム板を用いることがより好ましい。

【0063】本発明の感光性平版印刷版を画像露光する光源としては650~1300 nmの近赤外レーザー等の光線が発生する光源が好ましく、例えばYAGレーザー、半導体レーザー、LED等を挙げることが出来、特に小型で長寿命な半導体レーザーやYAGレーザーが好ましい。これらのレーザー光源により、通常、走査露光後、現像液にて現像し画像を有する平版印刷版を得ることができる。

【0064】また、レーザー光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線(ビーム)として感光材表面を走査するが、それに感応する本発明のポジ型平版印刷版の感度特性(mJ/cm<sup>2</sup>)は感光材表面で受光するレーザービームの光強度(mJ/s·cm<sup>2</sup>)に依存す



ることがある。ここで、レーザービームの光強度 ( $\text{mJ} / \text{s} \cdot \text{cm}^2$ ) は、版面上でのレーザービームの単位時間当たりのエネルギー量 ( $\text{mJ} / \text{s}$ ) を光パワーメーターにより測定し、また感光材表面におけるビーム径 (照射面積;  $\text{cm}^2$ ) を測定し、単位時間当たりのエネルギー量を照射面積で除することにより求めることができる。レーザービームの照射面積は、通常、レーザーピーク強度の  $1/e^2$  強度を超える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光材を感光させて測定することもできる。

【0065】本発明に用いられる光源の光強度としては、 $2.0 \times 10^6 \text{ mJ} / \text{s} \cdot \text{cm}^2$  以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \text{ mJ} / \text{s} \cdot \text{cm}^2$  以上であることが更に好ましい。光強度が上記の範囲であれば、本発明のポジ型平版印刷版の感度特性が向上し、走査露光時間が短くすることができ実用的に大きな利点が得られる。

【0066】本発明の感光性平版印刷版の現像に用いる現像液としては特にアルカリ水溶液を主体とするアルカリ現像液が好ましい。上記アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。アルカリ金属塩の濃度は0.1～20重量%が好ましい。又、該現像液中に必要に応じアニオン性界面活性剤、両性界\*

〔感光液〕

高分子化合物：第2表記載のノボラック樹脂

光吸収色素：第2表記載の化合物

色材：ビクトリアピュアーブルーBOH

溶媒：シクロヘキサノン

0.9 g

第2表記載の配合量

0.008 g

9 g

【0069】次に、上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下で半導体レーザー（アプライドテクノ社製、830nm）をレンズで25μmのビーム径に絞ったレーザー光（40mW）により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液SDR-1（コニカ社製、ポジ型平版用）を第2表記載の倍率に希釈し、25

\* 面活性剤等やアルコール等の有機溶媒を加えることができる。

【0067】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中のエステル化率は仕込み比より求めた値で示した。

〔平版印刷版の作製〕

〔アルミニウム板（1）の作製〕厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行なった後、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中において、温度25℃、電流密度60A/dm<sup>2</sup>、処理時間30秒の条件で電解エッチング処理を行なった。次いで5重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、10秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3A/dm<sup>2</sup>、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行なった。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板（1）を作製した。

【0068】実施例1～10

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（1）上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて2分間乾燥させた後、55℃のオープン中で安定させ、膜厚24mg/dm<sup>2</sup>の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。

℃、30秒間現像を行った。得られたポジ画線が25μm幅を与える最大ドラム回転数より、感度をエネルギー値として求めた。結果を第2表に示した。

【0070】

【表17】

第 2 表

実施例	ノボラック樹脂	光吸収色素 〔添加％〕	SDR-1の 希釈倍率	感 度 〔mJ/cm <sup>2</sup> 〕
実施例 1	SK-188	S-53 〔3％〕	12倍	110
実施例 2	SK-135	S-53 〔3％〕	6倍	80
実施例 3	SK-136	S-53 〔3％〕	12倍	100
実施例 4	SK-223	S-53 〔3％〕	6倍	80
実施例 5	SK-223	S-53 〔6％〕	6倍	75
実施例 6	SK-135	S-4 〔3％〕	6倍	180
実施例 7	SK-135	S-43 〔3％〕	6倍	80
実施例 8	SK-135	S-11 〔3％〕	6倍	120
実施例 9	SK-135	S-22 〔3％〕	6倍	140
実施例 10	SK-135	S-23 〔3％〕	6倍	140

第2表中、ノボラック樹脂の欄の略号は、それぞれ以下のノボラック樹脂を表わす。なお（ ）内はフェノール／m-クレゾール／p-クレゾールのモル％比である。

SK-188；住友ジュレス社製SK-188（50／30／20）  
SK-135；住友ジュレス社製SK-135（ 0／70／30）  
SK-136；住友ジュレス社製SK-136（ 0／90／10）  
SK-223；住友ジュレス社製SK-223（ 5／57／38）

第2表中、光吸収色素の欄の略号は、それぞれ第1表に挙げた化合物を表わす。

#### 【0071】実施例11～19、参考例1～3

次にこれらの感光性平版印刷版の一部に関し次の方法によりレーザー光の光強度の影響を調べた。即ち、感光材表面での前記半導体レーザー（830nm）の受光エネルギーを40mwに固定し、光強度はレンズによる集光度を調節し適宜変化させ、それぞれに対応した感度を求めた。感度は露光ビーム径を再現する画線（ポジ）を与

えるドラム回転数より求めた。なおレーザー受光エネルギーは光パワーメーターTQ8210（アドバンテスト社製）を用いて測定した。得られた感度mJ/cm<sup>2</sup>の結果を第3表に示した。

#### 【0072】

#### 【表18】

第 3 表

感光性平版 印刷版 光強度	実施例 2 の 平版印刷版		実施例 4 の 平版印刷版		実施例 5 の 平版印刷版	
$12.7 \times 10^6$ mJ/s · cm <sup>2</sup>	実施 例 11	100 mJ/cm <sup>2</sup>	実施 例 14	100 mJ/cm <sup>2</sup>	実施 例 17	90 mJ/cm <sup>2</sup>
$8.13 \times 10^6$	実施 例 12	300	実施 例 15	240	実施 例 18	160
$5.66 \times 10^6$	実施 例 13	3,600	実施 例 16	2,700	実施 例 19	1,800
$1.04 \times 10^6$	参 考 例 1	>7,200	参 考 例 2	>7,200	参 考 例 3	>7,200

なお、第3表中「>7,200」とあるのは、7,200mJ/cm<sup>2</sup>では画像形成されなかった（画線部の抜けなし）ことを意味する。

## 【0073】実施例20～42、参考例4～8

下記成分によりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（1）上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて2分間乾燥させた後、55℃のオープン中で安定さ \*

〔感光液〕

光吸収色素：第4表記載の化合物

高分子化合物：ノボラック樹脂：前記のSK-188

溶解抑止剤：第4表に記載の化合物

溶媒：シクロヘキサノン

0.015 g

0.5 g

0.1 g

5.3 g

続いて以下の項目について評価した。その結果を第4表に示す。

【0075】〔感度〕上記感光性平版印刷版に関して実施例1と同様な方法により、感度をエネルギー値として求めた。但し、アルカリ性現像液SDR-1を標準倍率（6倍）で希釈し使用した。

20\*せ、膜厚20mg/dm<sup>2</sup>の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。

【0074】

※【0076】〔溶解抑止効果〕上記感光性平版印刷版を30 アルカリ性現像液に浸漬し、感光性層が全て溶解するまでの時間（秒）を計測した。溶解抑止効果の値を下記式により求めた。

【0077】

※【数1】

参考例-4における感光性層の溶解時間

溶解抑止効果＝

各例における感光性層の溶解時間

【0078】溶解抑止効果の値の低いほど、溶解に要する時間が長く、即ち溶解抑止効果が高いことを表す。

【0079】

【表19】

第 4 表

	光吸収 色 素	溶 解 抑 止 剤	感 度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	溶解抑止 効 果
実施例20	S-1	p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	110	0.25
実施例21	S-1	p-トルエンスルホン酸エチル	110	0.4
実施例22	S-1	p-トルエンスルホン酸フェニル	110	0.3
実施例23	S-1	1,2,3-ピロガロールツシレート	80	0.2
実施例24	S-1	リン酸トリス(2-エチルヘキシル)	110	0.15
実施例25	S-1	リン酸トリフェニル	110	0.1
実施例26	S-1	フタル酸ジメチル	110	0.4
実施例27	S-1	ジフェニルジスルホン	80	0.15
実施例28	S-1	ベンゾフェノン	80	0.1
実施例29	S-1	p-ジメチルアミノベンズアルデヒド	80	0.2
実施例30	S-1	トリフェニルアミン	80	0.1
実施例31	S-1	エチレンジアミンジフェニルエーテル	80	0.15
実施例32	S-1	2-メトキシナフタレン	80	0.35
実施例33	S-1	無水モノクロロ酢酸	110	0.05
実施例34	S-1	無水フェニルマレイン酸	80	0.3
実施例35	S-1	ピロガロール-アセトン樹脂の p-トルエンスルホン酸エステル *1	110	0.25
実施例36	S-1	ピロガロール-アセトン樹脂の *1 5-ナフトキノンジアゾスルホン酸エステル	110	0.2
実施例37	S-4	p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	220	0.3
実施例38	S-43	p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	80	0.25
実施例39	S-8	p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	80	0.2
実施例40	S-13	p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	110	0.25

【0080】

\* \* 【表20】  
第 4 表 (つづき)

	光吸収 色 素	溶 解 抑 止 剤	感 度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )	溶解抑止 効 果
実施例41	S-21	p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	140	0.25
実施例42	S-25	p-トルエンスルホン酸フェニルエチル	160	0.2
参考例4	S-1	添加せず	画像形成せず	1
参考例5	S-1	トリメチロールエタン	画像形成せず	0.9
参考例6	S-1	1,4-シクロヘキサンジオール	画像形成せず	1
参考例7	S-1	1,4-シクロヘキサンジオール	画像形成せず	>1
参考例8	S-1	安息香酸	画像形成せず	>1

\* 1 : ピロガロール-アセトン樹脂の重量平均分子量 :  
2500 (エステル化率20%)

尚、第4表中、光吸収色素の欄の略号は、それぞれ第1表に挙げた化合物を表す。また、感度の欄に「画像形成せず」とあるのは、感光層が全面溶解したことを示す。

## 【0081】実施例43

実施例20と同一の組成比から成る感光層を塗設した感

光性平版印刷版を作成、同例と同条件の半導体レーザーを用いて $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で印刷用パターンを焼き付け、印刷版を作成した。これを用いて4万枚の印刷を行なった結果、良好な印刷画像を得ることができた。

## 【0082】実施例44

実施例20と同一の感光材料を40Wの白色蛍光灯2本

(FLR40SW、三菱電機社製)の光源から2mの距離において2時間全面暴露した後実施例20と同様な方法により画像露光を行なった。その結果、実施例20と同様な良好なポジ画像が得られ特に異状は認められなかった。

#### 【0083】実施例45

実施例33と同一の感光材料を実施例44と同様な条件下で評価し同様な良好なポジ画像を得た。

\*

高分子化合物；実施例20と同一のもの	0.5g
光吸収色素；実施例20と同一のもの	0.015g
架橋剤サイメル300（三井サイアナムिट社製）	0.1g
トリスー（トリクロロメチル）－s－ートリアジン	0.015g

得られた感光材料を実施例44と同様な条件で全面暴露の後同様に画像露光し、100℃3分間加熱後、同様な現像液で現像した。その結果全面に強いカブリが生じネガ画像は得られなかった。

#### 【0085】比較例2

市販ポジ型PS版KM-3（コニカ社製）を用いて実施例44と同一の条件で全面暴露し同様な現像液で現像した。その結果、画像は全面溶解しポジ画像は全く得られ※20

〔感光液〕

光吸収色素：S-53（第1表記載の化合物）	0.0135g
高分子化合物：前記のSK-188	0.5g
溶解抑止剤：第5表に記載の化合物	0.15g
色材：ビクトリアピュアブルーBOH	0.004g
溶媒：シクロヘキサノン	5.5g

#### 【0088】

#### ★ ★ 【表21】 第5表

感光性平版印刷版	溶 解 抑 止 剤
A	ピロガロールアセトン樹脂のp-トルエンスルホン酸エステル <sup>*1</sup>
B	ピロガロールアセトン樹脂の5-ナフトキノンジアドスルホン酸エステル <sup>*1</sup>
C	トリフェニルアミン
D	エチレングリコールジフェニルエーテル
E	リン酸トリフェニル
F	無水モノクロロ酢酸

\*1 ピロガロールアセトン樹脂の重量平均分子量：2500（エステル化率20%）

【0089】次にこれらの感光性平版印刷版に関し実施例11と同様な方法により同一の半導体レーザーを用い光強度の影響を調べた。光強度は第6表に示す通り、4

#### \* 実施例46

実施例25と同一の感光材料を実施例44と同様な条件下で評価し、同様に良好なポジ画像を得た。

#### 【0084】比較例1

実施例20と同一の光吸収色素を用いて下記組成から成る感光液を用いて同様に塗布、乾燥し化学増幅型のネガ型感光材料を作成した。

※なかった。

#### 【0086】実施例47～60、参考例9～14

下記成分によりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（1）上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて2分間乾燥させた後、55℃のオープン中で安定させ、膜厚24mg/dm<sup>2</sup>の感光性層を設け、第5表に記載の感光性平版印刷版（A～F）を得た。

#### 【0087】

段階に変化させ、それぞれに対応した感度を求めた。得られた結果を第6表に示す。

#### 【0090】

【表22】

第6表

感光性平版 印刷版 光強度	A		B		C		D		E		F	
$12.7 \times 10^6$ mJ/s · cm <sup>2</sup>	実施 例 47	100 mJ/cm <sup>2</sup>	実施 例 50	120 mJ/cm <sup>2</sup>	実施 例 53	80 mJ/cm <sup>2</sup>	実施 例 55	100 mJ/cm <sup>2</sup>	実施 例 57	100 mJ/cm <sup>2</sup>	実施 例 59	120 mJ/cm <sup>2</sup>
$8.13 \times 10^6$	実施 例 48	690	実施 例 51	400		—		—		—		—
$5.66 \times 10^6$	実施 例 49	3,600	実施 例 52	1,600	実施 例 54	1,300	実施 例 56	3,000	実施 例 58	3,000	実施 例 60	3,600
$1.04 \times 10^6$	参 考 例 9	>7,200	参 考 例 10	>7,200	参 考 例 11	>7,200	参 考 例 12	>7,200	参 考 例 13	>7,200	参 考 例 14	>7,200

なお、第6表中「>7,200」とあるのは、7,200mJ/cm<sup>2</sup>では画像形成されなかったこと（画線部の抜けなし）を意味する。

## 【0091】実施例61～67

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（1）上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて\*

\* 2分間乾燥させた後、55℃のオープン中で安定させ、膜厚24mg/dm<sup>2</sup>の感光性層を設け、感光性平版印刷版を得た。

## [感光液]

高分子化合物：ノボラック樹脂SK-135 0.9g  
 光吸収色素：第7表記載の化合物 0.027g  
 色材：ピクトリアピュアーブルーBOH 0.008g  
 溶媒：シクロヘキサノン/クロロホルム（=3V/1V） 12g

【0092】次に、上記感光性平版印刷版を回転ドラム上に取り付け、黄色灯下でYAGレーザー（アプライドテクノ社製、1064nm）をレンズで30μmのビーム径に絞ったレーザー光（480mW）により走査露光を行った。次いでアルカリ性現像液SDR-1（コニカ社製、ポジ型平版用）を6倍に希釈し、25℃、30秒※

※間現像を行った。得られたポジ画線が30μm幅を与える最大ドラム回転数より、感度をエネルギー値として求めた。結果を第7表に示した。

## 【0093】

## 【表23】

	光吸収色素	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
実施例61	S-40	230
実施例62	S-25	170
実施例63	S-31	190
実施例64	S-22	170
実施例65	S-23	210
実施例66	S-28	190
実施例67	S-35	190

## 【0094】実施例68～73、参考例15、16

次にこれらの感光性平版印刷版の一部に関し次の方法によりYAGレーザー光の光強度の影響を調べた。即ち、実施例11において半導体レーザー（830nm、40

mw）を前記のYAGレーザー（1064nm、480mw）に変更した以外は同様の方法、即ち、光強度はレンズによる集光度を調節し、適宜変化させ、それぞれのビーム径に対応した感度を実施例11と同様の方法によ

り感度を求めた。得られた感度の結果を第8表に示した。

\*【0095】

\*【表24】

第8表

感光性平版印刷版 光強度	実施例61の 平版印刷版	実施例64の 平版印刷版
$5.3 \times 10^6$ mJ/s · cm <sup>2</sup>	実施例68 230 mJ/cm <sup>2</sup>	実施例71 170 mJ/cm <sup>2</sup>
$9.8 \times 10^5$	実施例69 2,140	実施例72 1,430
$4.8 \times 10^6$	実施例70 6,000	実施例73 4,500
$1.75 \times 10^6$	参考例15 >8,000	参考例16 >8,000

【0096】なお、表中「>8,000」とあるのは8,000mJ/cm<sup>2</sup>ではポジ画像が形成されなかった（画線部の抜けなし）事を意味する。

【0097】〔参考例〕本発明のポジ画像の形成機構は以下の参考例に示される様に従来の光化学変化を伴うポジ画像のそれとは顕著に異なる。即ち、本発明の感光層に於いてはレーザー露光部分に生じた溶解性の増加現象が加温処理することにより容易に減退もしくは消失する挙動を示す。以下、それを具体的に例示する。

【0098】〔アルミニウム板（2）の作製〕厚さ0.24mmのアルミニウム板（材質1050、調質H16）を、5重量%の水酸化ナトリウム水溶液中で60℃で1分間脱脂処理を行なった後、0.5モル/リットルの濃度の塩酸水溶液中において、温度28℃、電流密度55A/dm<sup>2</sup>、処理時間40秒の条件で電解エッチン※

〔感光液〕

高分子化合物：第9表に記載のもの

光吸収色素：S-53

溶解抑止剤：使用する場合は第9表記載のもの

色材：ピクトリアピュアブルーBOH

シクロヘキサノン

3.6g

0.12g

0.72g

0.032g

37g

【0101】先ず、各試料を半導体レーザーまたは高圧水銀燈で露光、現像した。前者の場合、実施例1同様の方法で露光量200mJ/cm<sup>2</sup>にて行ない、後者の場合、ステップタブレットを介し、クリヤー段数1段を与える光量で行なった。次いで、それら試料を実施例1同様に現像した。か様にして得られたポジ画像の露光部に於ける感光層残存率は当然0%であるが、次に、これと同一で他の感光性印刷版を同様の条件で露光した後、現像工程前に55℃にて20時間保持する加温処理工程を

20※グ処理を行なった。次いで4重量%水酸化ナトリウム水溶液中で60℃、12秒間のデスマット処理を施した後、20重量%硫酸溶液中で、温度20℃、電流密度3.5A/dm<sup>2</sup>、処理時間1分の条件で陽極酸化処理を行なった。更に、80℃の熱水で20秒間熱水封孔処理を行ない、平版印刷版用支持体のアルミニウム板（2）を作製した。

【0099】参考例17～23

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作製したアルミニウム板（2）上にワイヤーバーで塗布し、85℃にて2時間、乾燥した。感光層の塗膜量は2.5g/m<sup>2</sup>であった。得られた感光性印刷版の試料に関し、以下の手順に従って、露光部の溶解特性の変化挙動を調べた。

【0100】

【表25】

挿入した場合、露光部の可溶性特性は減退し、得られるポジ画像部分は、もはや、必ずしも感光層が充分除去されず、通常、残膜が観察される。この場合の露光部に於ける感光層残存率[X]はそれら露光部、未露光部の溶解速度を測定することにより求める事ができ、この値は可逆性の度合いを示す目安となる。得られた結果を第9表に示す。

【0102】

【表26】

	感光層成分			露光 光源*	露光部の 感光層残 存率[X]
	高分子化合物	光吸収色素	溶解抑制剤		
参考例17	PR-4 <sup>*1</sup>	S-53	NQD	IR	66%
参考例18	PR-4	S-53	NQD	UV	<5%
参考例19	SK-135 <sup>*2</sup>	S-53	—	IR	37%
参考例20	PR-4	S-53	—	IR	62%
参考例21	PR-4	S-53	トリフェニルア ミン	IR	71%
参考例22	PR-4	S-53	エチレングリコ ールジフェニル エーテル	IR	76%
参考例23	PR-4	S-53	ピロガロール アセトン樹脂の p-トルエンス ルホン酸エステ ル (Mw2500)	IR	87%

【0103】第9表中、露光光源の欄の略号のうち、IRは実施例1で用いたものと同一の半導体レーザー、UVは高圧水銀燈を示す。第9表中、溶解抑制剤の欄の略号(NQD)は、ペンタヒドロキシベンゾフェノンナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(エステル化率85%)を表す。

\*1, \*2: 住友デュレス社製

【0104】第9表に示された結果より、以下の事項が推定される。まず、参考例17および18で用いている感光層はナフトキノンジアジドならびに赤外吸収色素を含む同一のものであるが、UV露光を行なった参考例18の場合は公知の光化学変化を生じ加温処理を介しても露光による可溶化特性を保持している。一方、参考例17に示された様に赤外線レーザー露光を行なった場合は\*

[感光液]

光吸収色素; 第10表記載の化合物 0.02g  
アルカリ可溶樹脂; m-クレゾール/p-クレゾール/  
フェノールノボラック樹脂(SK-188) 0.5g  
溶解抑制剤; 第10表記載の化合物 第10表に記載の量  
溶媒; シクロヘキサノン 5.5g

尚、続いて以下の項目について評価した。その結果を第10表に示す。

【0106】(セーフライト性) 上記感光性平版印刷版 50

\* 可溶化特性が可成り減退して露光部の感光層は部分的に残存する。これは後者においては主として光化学変化以外の何らかの熱物性変化の機構に基づく為と考えられる。更に、参考例19~23に示された種々の感光層に対して赤外レーザーを適用した場合も参考例17と類似の挙動を示しており、同例と同様な機構に基づくものと推察される。

【0105】実施例74~77、比較例3~4

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作成したアルミニウム板(1)上にワイヤーバーで塗布し、85度にて2分間乾燥させた後、55度のオーブンで安定させ、膜厚20mg/dm<sup>2</sup>の感光層を設け、感光性平版印刷版を得た。

を40W2本の白色灯下1.5mの位置にて5時間曝露し、コニカ社製ポジ現像液SDR-1の6倍希釈現像液にて現像し、マクベス社製反射濃度計にて反射濃度を測



定し残膜率に換算した。

【0107】

\*【表27】

\*

第10表

	光吸収色素	溶解抑止剤		セーフライト性
		種類	量 (g)	
実施例74	S-53	1	0.1	100%
実施例75	S-53	2	0.1	100%
実施例76	S-53	3	0.1	100%
実施例77	S-53	無し	—	100%
比較例 3	S-53	4	0.025	67%
比較例 4	S-53	5	0.025	86%

【0108】溶解抑止剤種類

1；ピロガロールーアセトン樹脂 (Mw=2500) のナフチルスルホン酸エステル (エステル化率20%)

2；ピロガロールーアセトン樹脂 (Mw=2500) のp-トルエンスルホン酸エステル (エステル化率20%)

3；p-トルエンスルホン酸2-フェニルエチル

4；ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート※

※5；トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

【0109】実施例78、比較例5～7

下記成分よりなる感光液を前述の方法で作成したアルミニウム板(1)上にワイヤーバーで塗布し、85度にて2分間乾燥させた後、55度のオープンで安定させ、膜厚20mg/dm<sup>2</sup>の感光層を設け、感光性平版印刷版を得た。

〔感光液〕

光吸収色素；第11表記載の化合物

0.02g

アルカリ可溶樹脂；m-クレゾール/p-クレゾール/

フェノールノボラック樹脂 (SK-188) 0.5g

溶解抑止剤；第11表記載の化合物

第11表に記載の量

溶媒；シクロヘキサノン

5.5g

続いて以下の項目について評価した。その結果を第11表に示す。

【0110】(バーニング適性) 上記感光性平版印刷版を200度、6分オープンにて加熱し、松井洗浄剤 (印

刷用洗い油) に5分間浸漬した後マクベス社製反射濃度計にて反射濃度を測定し、残膜率を評価した。

【0111】

【表28】

第11表

	光吸収色素	溶解抑制剤		セーフライト性
		種類	量 (g)	
実施例 7 8	S-53	6	0.1	100%
比較例 5	S-53	4	0.025	0%
比較例 6	S-53	5	0.025	0%
比較例 7	S-53	なし		0%

【0112】溶解抑制剤種類

4 ; ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネート  
5 ; トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

6 ; ピロガロールアセトン樹脂 (Mw=2500) の  
ナフトキノンジアジド5-スルホン酸エステル (エステ 20  
ル化率20%)

なお、溶解抑制剤の内、オニウム塩類はそれ自体感光性  
を有するため、同波長における吸収度が過大にならぬ量\*

\* 添加した。

【0113】

【発明の効果】本発明により、特に近赤外レーザー光に  
対し、優れた感度特性を有し、後加熱処理を必要とせ  
ず、更に白色灯下での作業が可能であり、しかもその構  
成が極めて単純なポジ型感光性組成物、それを用いたポ  
ジ型感光性平版印刷版、及びポジ型感光性平版印刷版の  
製版方法を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成9年11月26日

※【補正方法】変更

【手続補正1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0107】

【補正対象項目名】0107

※【表27】

第0表

	光吸収色素	溶解抑制剤		セーフライト性
		種類	量 (g)	(残像)
実施例 4	S-53	1	0.1	100%
実施例 7 5	S-53	2	0.1	100%
実施例 7 6	S-53	3	0.1	100%
実施例 7 7	S-53	無し	-	100%
比較例 3	S-53	4	0.025	67%
比較例 4	S-53	5	0.025	86%

【手続補正2】

【補正対象項目名】0111

【補正対象書類名】明細書

【補正方法】変更

【補正内容】  
【0111】

\*【表28】

\*

第11表

	光吸収色素	溶解抑制剤		バーニング適性 (残膜率)
		種類	量 (g)	
実施例 78	S-53	6	0.1	100%
比較例 5	S-53	4	0.025	0%
比較例 6	S-53	5	0.025	0%
比較例 7	S-53	なし		0%

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
G03F 7/20

識別記号  
505

FI  
G03F 7/20

505

THIS PAGE BLANK (USPTO)